

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets



(11) Veröffentlichungsnummer: **0 601 404 A1**

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: **93118986.4**

(51) Int. Cl. 5: **C08B 11/10, C08B 11/193,  
D06P 1/50**

(22) Anmeldetag: **25.11.93**

(30) Priorität: **08.12.92 DE 4241289**

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
**15.06.94 Patentblatt 94/24**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**AT BE DE FR IT NL SE**

(71) Anmelder: **WOLFF WALSRODE  
AKTIENGESELLSCHAFT**

**D-29699 Walsrode(DE)**

(72) Erfinder: **Klesewetter, René, Dr.**  
**Zum Ebsbusch 3**  
**D-29614 Soltau-Ahlften(DE)**  
Erfinder: **Kniewske, Reinhard, Dr.**  
**Am Hinteren Feld 4**  
**D-29683 Fallingbostal(DE)**  
Erfinder: **Reinhardt, Eugen**  
**Geibelstrasse 57**  
**D-29664 Walsrode(DE)**  
Erfinder: **Szablikowski, Klaus, Dr.**  
**Claudiusstrasse 5**  
**D-29664 Walsrode(DE)**

(74) Vertreter: **Braun, Rolf, Dr. et al**  
**Bayer AG**  
**Konzernverwaltung RP**  
**Patentabteilung**  
**D-51368 Leverkusen (DE)**

(54) **Hochsubstituierte Carboxymethyl-sulfoethylcellulose-ether (CMSEC), Verfahren zu deren Herstellung und Verwendung im Textildruck.**

(57) Die Erfindung betrifft bestimmte hochsubstituierte Carboxymethyl-sulfoethylcelluloseether (CMSEC) und ein vereinfachtes und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung solcher hochsubstituierter Carboxymethyl-Sulfoethylcelluloseether und deren Verwendung als Verdickungsmittel im Textildruck.

EP 0 601 404 A1

Die Erfindung betrifft bestimmte hochsubstituierte CMSEC und ein vereinfachtes und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung solcher hochsubstituierter Carboxymethyl-Sulfoethylcelluloseether und deren Verwendung als Verdickungsmittel im Textildruck.

Unter dem Begriff hochsubstituiert werden all jene Produkte verstanden, deren mittlerer Gesamtsubstitutionsgrad wenigstens 1,0, insbesondere 1,4, bevorzugt jedoch wenigstens 1,6 beträgt, wobei der Gesamtsubstitutionsgrad jedoch unter 2,2 liegen soll. Der Substitutionsgrad durch Sulfoethylgruppen liegt bei  $<0,6$ , insbesondere bei  $<0,4$ .

Cellulosederivate, insbesondere Carboxymethylcellulosen (CMC), werden in den verschiedensten Bereichen als Verdickungs- und Dispergiermittel, Trägermaterialien und Hydrokolloide bei der Herstellung von Pharmaka, Nahrungsmitteln und Kosmetika eingesetzt (siehe hierzu z.B. K. Balser in: Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, 4. Auflage, Band 9, Verlag Chemie, Weinheim, 1975. Seite 208; K. Balser, K. Szablikowski: Papier [Darmstadt] 35 [1981] 578; W. Burchardt: Polysaccharide, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg, 1985, 126 ff, 171 ff).

In der Regel besitzt die CMC hierbei Substitutionsgrade von 0,4 bis 1,2 (siehe z.B. G. I. Stelzer, E. D. Klug in R. L. Davidson, Handbook of Water Soluble Gums and Resins, Kapitel 4, Seite 3, McGraw Hill, New York, 1980). Für spezielle Anwendungen werden jedoch extrem hochsubstituierte Produkte mit besonders guter Lösungsqualität gefordert.

Eine solche Anwendung stellt z.B. der Einsatz von CMC als Verdickungsmittel für Farbdruckpasten beim Druck von textilem Gewebe mit z.B. Reaktivfarbstoffen dar.

Nach DE 32 08 430 C 2 sind beim Bedrucken von Textilgewebe mit z.B. Reaktivfarbstoffen nur solche Carboxymethylcellulosen einsetzbar, die Substitutionsgrade von mindestens 2,2, vorzugsweise jedoch von mindestens 2,5 besitzen. Damit sollen schlechte Auswaschbarkeiten und Griffverhärtungen der bedruckten Stellen vermieden werden.

Solche hochsubstituierten Produkte erfordern jedoch eine mehrfache Wiederholung des Alkalisierungs- und Veretherungsschrittes, was komplexe und kostenintensive Herstellungsverfahren notwendig macht, wobei, über mehrere Stufen betrachtet, sehr schlechte Substitutionsausbeuten resultieren. (DE-OS 33 03 153; M. Rinaudo, G. Hudry-Clergeon, J. Chim. Phys. 64, 1746 [1967]; J. W. Green, R. L. Whistler, Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. 3, Cellulose, Seite 324, Academic Press, New York, London, 1963.)

Aus wirtschaftlichen Erwägungen werden häufig Semi-dry-Verfahren favorisiert. Entsprechende Umsetzungen führen jedoch - auch bei extrem hochverethererten Produkten - zu immer noch schlechten Lösungsqualitäten (siehe hierzu z.B. R. R. McLaughlin, J. H. E. Herbst, Can. J. Res., 28 B, 731 ff, 737 ff [1950]).

Ziel der vorliegenden Erfindung war es, ein wirtschaftliches und betrieblich umsetzbares Verfahren zur Herstellung hochsubstituierter Sulfoalkylcellulosederivate mit ausgezeichneter Lösungsqualität aufzuzeigen. Insbesondere sollten Produkte zur Verfügung gestellt werden, die bereits bei Substitutionsgraden von  $<2,2$  als Verdickungsmittel im Textildruck einsetzbar sind. Die Nachteile der mit Substitutionsgraden von  $<2,2$  zum Einsatz gelangten Carboxymethylcellulosen, insbesondere die Griffverhärtung des Substrates (Textilgewebes), sollten dabei vermieden werden.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Sulfoalkylcellulosederivate, insbesondere Carboxymethylsulfoethylcelluloseether (CMSEC) mit mittleren Gesamtsubstitutionsgraden von  $>1,0$ , insbesondere 1,4, speziell  $>1,6$  und  $<2,2$ , und Sulfoethylsubstitutionsgraden von  $<0,6$ , insbesondere  $<0,4$ , die Nachteile des Standes der Technik überwinden. Das einfache und wirtschaftliche Herstellverfahren wird durch folgende Merkmale charakterisiert:

a) Umsetzung von sulfoethyl- und/oder carboxymethylgruppenübertragenden Reagenzien nach einem Slurryverfahren mit Alkalicellulose bis zu einem Gesamtsubstitutionsgrad von ca. 0,7 bis ca. 0,95. Die Veretherungsreagenzien werden zusammen, bevorzugt aber nacheinander, zur Reaktion gebracht werden. Insbesondere erfolgt zunächst die Umsetzung mit sulfoethylgruppenübertragenden Reagenzien, wobei hierbei die Zugabe an Reagenz insbesondere vor der Zugabe des Alkali in das Slurrymedium vorgenommen wird.

b) Gegebenenfalls wird die Menge des Slurrymediums reduziert und die im ersten Reaktionsschritt hergestellte Carboxymethyl-, Sulfoethyl- oder Carboxymethyl-Sulfoethylcellulose ohne zwischengeschaltete Reinigungsstufe in einem zweiten Reaktionsschritt ohne vorherige Mahlung durch Zugabe weiterer Veretherungsreagenzien bis zu Gesamtsubstitutionsgraden von DS  $>1,0$ , insbesondere  $>1,4$ , speziell  $>1,6$  aber  $<2,2$  weiterverethert. Der Substitutionsgrad durch Sulfoethylgruppen liegt bei  $<0,6$ , insbesondere bei  $<0,4$ .

c) Separierung, gegebenenfalls vollständige oder teilweise Abtrennung von Reaktionsnebenprodukten durch Reinigung mit vorzugsweise wäßrig-organischen Lösungsmitteln. Anschließend Trocknung, Mahlung und Konfektionierung des so erhaltenen Sulfoethylcellulosederivats in üblicher und bekannter Weise.

Die nach dem obengenannten Verfahren hergestellte Carboxymethylsulfoethylcellulose ist als Verdickungsmittel für Textildruckpasten einsetzbar und verhält sich gegenüber dem in der Druckpaste vorliegenden Reaktivfarbstoff weitgehend inert, und führt somit zu keiner Griffverhärtung des bedruckten Substrates.

Ionische Cellulosemischether, die einen Sulfoalkyl-, insbesondere Sulfoethylsubstituenten tragen, insbesondere Carboxymethylsulfoethylcellulosen, werden in der Patentliteratur beschrieben.

Entsprechend US-A 2 132 181 wird ein Verfahren zur Herstellung von Polysaccharid-Verbindungen beansprucht. Die ionischen Cellulosemischether werden in mehreren Stufen hergestellt, wobei die Alkalisierung in einem ersten Reaktionsschritt erfolgt (Maischalkalisierung). Die sich daran anschließende Veretherung mit Natriumvinylsulfonat und Methylchlorid, Ethylchlorid, Ethylenoxid oder Chloressigsäure wird in einer bzw. zwei Stufen vorgenommen. Die Umsetzung mit Natriumvinylsulfonat erfolgt vorzugsweise im Knetzer. Bei diesem Verfahren wird mit extremen Überschüssen an Lauge gearbeitet, was einerseits zu erheblichen Nebenreaktionen führt, andererseits die Herstellung dieser Produkte äußerst unwirtschaftlich macht. Darüber hinaus sind - wie bereits oben erwähnt - Umsetzungen im Laborknetzer erfahrungsgemäß mit überaus schlechten Lösungsqualitäten, d.h. hohen Faser- und Gelkörperanteilen verbunden.

Bei den in DE-OS 31 47 434, DE-A 33 06 621, DE-OS 33 16 124 und DE-OS 34 17 952 beschriebenen wasserlöslichen Cellulosemischethern werden u.a. ionische Cellulosemischether mit Methyl-, Carboxyalkyl- sowie Sulfoalkylgruppen beschrieben. Die in ihrer Viskosität, ihrem Substitutionsgrad, ihrer Ausbeute und ihrer Lösungsqualität nicht näher bezeichneten Produkte werden entweder in Dimethylether bzw. Dimethoxyethan allein oder zusammen mit Alkanolen, Alkandiolen und/oder Alkoxyalkanolen hergestellt.

Die Herstellung von Carboxymethylsulfoethylcelluloseether (CMSEC) mit Gesamtsubstitutionsgraden von <2,8 (DS Sulfoethyl = 0,15 bis 0,3; DS Carboxymethyl = 0,25 bis 2,5) wird in US-A 2 811 519 beansprucht. Die Veretherung erfolgt bevorzugt durch gleichzeitige Zugabe von carboxy- und sulfoethylgruppenübertragenden Reagenzien. Ziel dabei ist es, Produkte mit sehr guter Salz- und Säurestabilität in einem kostengünstigen Verfahren bereitzustellen. Die CMSECs zeigen jedoch, verfahrensbedingt, extrem niedrige Viskositäten, zeichnen sich aber durch sehr gute Lösungs-, Salz- und Säurestabilitäten aus. Die beispielhaft erwähnten niedrigsubstituierten und damit im Textildruck nicht einsetzbaren Produkte weisen Gesamtsubstitutionsgrade von deutlich unter 1,0 auf, was mit der literaturbekannten Tatsache einhergeht, wonach bei Carboxymethylierungen bei einstufig durchgeführten Veretherungsprozessen in der Regel nur Substitutionsgrade bis ca. 1,0 erhältlich sind (siehe hierzu z.B. K. Engelskirchen in: Houben-Weyls "Makromolekulare Stoffe", Band E 20/III, Seite 2074, Herausgeber A. Barth und J. Falbe, Georg-Thieme-Verlag, Stuttgart/New York, 1987).

In SU 794 098 ist die Verwendung von CMSEC als Viskositätsbildner für Druckpasten zum Bedrucken von Textilmaterial aus Acetat- oder Viskosefasern, natürlichen oder synthetischen Polyamidfasern beschrieben. Die dort erfindungsgemäß beanspruchte CMSEC besitzt Substitutionsgrade durch Sulfoethylgruppen von 0,1 bis 0,25 und Substitutionsgrade durch Carboxymethylgruppen von 0,4 bis 0,55 und zeigt damit ein ähnliches Substitutionsmuster wie die in US-PS 2 811 519 beispielhaft erwähnten CMSECs. Der Einsatz einer derart niedrigsubstituierten CMSEC im Textildruck hat die Steigerung der Farbintensität sowie die Erhöhung der Viskosität und die Verbesserung der Homogenität der Druckmischung zum Ziel. Eine Verbesserung des Griffverhaltens des bedruckten Materials ist jedoch nur bei solchen Produkten möglich, bei denen eine weitgehende Blockierung der primären OH-Gruppen in der C<sub>6</sub>-Position der Cellulose vorliegt, was bei den erwähnten CMSECs aufgrund ihres niedrigen Gesamtsubstitutionsgrades nicht der Fall sein kann (siehe auch DE 32 08 430 C 2 und Vergleichsbeispiel weiter unten). Darüber hinaus weisen die beschriebenen CMSECs sehr schlechte Lösungsqualitäten auf. Die Transmission einer 0,5 %igen wässrigen Lösung liegt lediglich bei 89,5 %, was auf einen sehr hohen Faseranteil der Lösungen hindeutet. Derartige Produkte führen im Textildruck sehr schnell zu Verstopfungen der Schablonen, Gaze oder Rotationsschablonen. Fehlerhafte Drucke sind dabei zwangsläufig die Folge. Die genannte CMSEC führt damit in keiner Weise zu einer Verbesserung des Standes der Technik.

Nach DE-OS 37 42 106 sind CMSECs mit sehr guten Lösungsqualitäten herstellbar. Der mittlere Gesamtsubstitutionsgrad genügt der Formel:

$$0,5 \leq \text{DS Sulfoethyl} + \text{DS Carboxymethyl} \leq 1,6,$$

wobei der Substitutionsgrad durch Sulfoethylgruppen bei 0,1 bis 1,0 und derjenige durch Carboxymethylgruppen bei 0,3 bis 1,2 liegt. Die Produkte sind als Verdicker oder Wasserrückhalter in den Bereichen Erdöl, Baustoffe sowie als Verdicker oder Stabilisatoren von Wasch- und Reinigungsmitteln und Kosmetika einsetzbar. Des weiteren ist die CMSEC als Dispergier- und Suspensionsmittel sowie als Hilfsmittel und Viskositätsbildner in wässrigen Systemen, wie z.B. als Stabilisator, Dispergier- und Suspensionsmittel bei Emulsions- und Suspensionspolymerisationen geeignet.

Das erfindungsgemäß beanspruchte einfache und kostengünstige Herstellungsverfahren für eine CMSEC führt zu Produkten, die bei gegenüber dem Stand der Technik deutlich niedrigere Gesamsubstitutionsgrade, im Textildruck gegenüber den herkömmlich eingesetzten Produkten (Alginat, CMC) verbesserte drucktechnische Ergebnisse aufweisen.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellte, nach dem weiter unten beschriebenen Meßverfahren charakterisierte CMSEC zeichnet sich durch ausgezeichnete Lösungsqualitäten aus und kann als Dispergier-, Binde- oder Verdickungsmittel bzw. als Rheologieverbesserer in der Textilindustrie, insbesondere im Textildruck, eingesetzt werden. Die CMSEC ist sowohl als gereinigtes, teilgereinigtes wie auch ungereinigtes, d.h. technisches Produkt einsetzbar. Sie ist gelkörper- und faserfrei in Wasser löslich und besitzt Viskositäten der gereinigten Substanz von 10 bis 50 000 mPa.s (gemessen an einer 2 gew.-%igen wäßrigen Lösung bei einem Schergefälle von  $D = 2,5s^{-1}$  bei  $T = 20^{\circ}C$  [Rotationsviskosimeter]).

Um fehlerhafte Drucke, die durch Verstopfung der Schablonen, Gaze oder Rotationsschablonen entstehen könnten, zu vermeiden, wird das im Textildruck eingesetzte Cellulosederivat vor der anwendungstechnischen Ausprüfung auf seine Transmission bzw. seinen wasserlöslichen Anteil untersucht. Die Transmissionswerte der in den Beispielen erwähnten CMSEC bzw. CMC liegen bei >96 % (Hitachi-Spektralphotometer Modell 101, Hitachi Ltd., Tokio/Japan); Glasküvette mit 10 mm optischer Weglänge ( $\lambda = 550$  nm; 2 gew.-%ige Lösung in dest. Wasser). Der wasserlösliche Anteil liegt bei >99,9%.

Die erfindungsgemäß hergestellten Carboxymethylsulfoethylcellulosen werden als Druckpasten-Grundlagen im Textildruck eingesetzt. Sie werden dabei vorzugsweise allein, können aber auch im Gemisch mit anderen im Textildruck üblichen natürlichen oder halbsynthetischen Druckpasten-Grundlagen, wie z.B. Natriumalginat, Stärke, modifizierten Stärken, Guar, Johannisbrotkernmehl, Gummiarabicum, Kristallgummi, Traganth-Gummi, Tamarinde und/oder Celluloseethern, insbesondere Carboxymethylcelluloseethern bekannter Gütequalität oder als Mischung mit vollsynthetischen Verdickungsmitteln, wie z.B. Polymerisatverdickern eingesetzt werden, wobei die Menge der erfindungsgemäß beanspruchten CMSEC im Gemisch nicht unter 10 % liegen sollte, da sonst der erfindungsgemäße Vorteil (Salzstabilität, Druckqualität) nicht zum Tragen kommt.

Als Textilmaterialien können synthetische Fasern, Naturfasern, Mischgewebe oder Cellulose regenerat verwendet werden.

Als Farbstoffe werden z.B. Oxidations-, Schwefel-, Entwicklungs-, Woll-, Chromierungs-, Direkt-, Säure-, Dispersions-, Naphthol-, Küpen-, Metallkomplexfarbstoffe, Pigmente oder Handelsprodukte aus einer Mischung einer Kupplungskomponente von Entwicklungsfarbstoffen und einer Diazoaminoverbindung, insbesondere jedoch Reaktivfarbstoffe verwendet.

Die Bestimmung des Carboxymethylsubstitutionsgrades erfolgt nach ASTM-D 1439-83 a Methode B. Die Ermittlung des Substitutionsgrades durch Sulfoethylgruppen erfolgt durch Titration mit Bariumperchlorat gegen Thorin nach Ehrenberger/Gorbach (Ehrenberger/Gorbach: Methoden der organischen Elementar- und Spurenanalyse, Verlag Chemie, Weinheim, 1973, Seite 223). Der Aufschluß hierfür wird nach Schöninger vorgenommen (Heraeus-Druckschrift EW-F 1.6.1. [Methode 1]).

#### Beispiele

##### Beispiel 1

137 Teile eines feingemahlenden, gebleichten, veredelten Linterzellstoffes (Trockengehalt: 94,8 %) werden in einem thermostatisierbaren Reaktor mit geeignetem Rührer unter Stickstoffatmosphäre in 2 193 Teilen Isopropanol, 136,5 Teilen einer 30,5 %igen wäßrigen Lösung von Natriumvinylsulfonat und 108 Teilen Wasser dispergiert und 15 min lang gerührt. Danach werden 89,6 Teile Natriumhydroxid-Plättchen zugegeben und 80 min bei 25 bis 30 °C alkalisiert. In 30 min wird auf 75 °C erwärmt und die Reaktionstemperatur von 75 °C 150 min lang gehalten. 133 Teile einer 79,6 %igen wäßrigen Lösung von Monochloressigsäuren werden in der Hitze zugetropft. Nach weiteren 150 min bei 75 °C wird auf 25 bis 30 °C abgekühlt und 76,8 Teile Natriumhydroxid-Plättchen zugegeben und 30 min bei 25 bis 30 °C alkalisiert. 114 Teile einer 79,6 %igen wäßrigen Monochloressigsäure werden sodann bei 25 bis 30 °C zugegeben. In 30 min wird auf 75 °C erwärmt und bei dieser Temperatur 150 min lang verethert. Das Produkt wird separiert, mit 70 %igem Methanol von Reaktionsnebenprodukten befreit, getrocknet und gemahlen (Sieblinie: 100%  $\leq$  0,8 mm). Die so erhaltene CMSEC weist einen Gesamsubstitutionsgrad von 1,82 auf. Der Substitutionsgrad durch Sulfoethylgruppen beträgt 0,26, derjenige durch Carboxymethylgruppen beträgt 1,56. Die Viskosität des gereinigten Produktes liegt bei 7 500 mPa.s (2 gew.-%ige wäßrige Lösung).

**Beispiel 2** (Vergleichsbeispiel 1)

127 Teile eines feingemahlenden, gebleichten, veredelten Linterzellstoffes (Trockengehalt: 95,2 %) werden in einem thermostatisierbaren Reaktor mit geeignetem Rührer unter Stickstoffatmosphäre in 2 193  
 5 Teilen Isopropanol und 210 Teilen Wasser dispergiert. Nach Zugabe von 88 Teilen Natriumhydroxid-Plättchen wird 80 min bei 25 bis 30 °C alkalisiert. 130 Teile einer 80 %igen wäßrigen Lösung von Monochloressigsäure werden hinzugegeben. In 30 min wird auf 70 °C erwärmt und 120 min lang bei dieser  
 10 Temperatur vererthert. In der Hitze werden sodann nochmals 88 Teile Natriumhydroxid-Plättchen und nachfolgend kontinuierlich über einen Zeitraum von 20 min 130 Teile Monochloressigsäure (80 %ig) zugegeben. Nach weiteren 120 min bei 70 °C wird auf 25 bis 30 °C abgekühlt.

Das Produkt wird separiert, mit 70 %igem Methanol gereinigt, an der Luft getrocknet und gemahlen (Sieblinie: 100 %  $\leq$  0,8 mm). Die CMC weist einen Substitutionsgrad von 1,73 auf. Die Viskosität des gereinigten Produktes liegt bei 19 000 mPa.s.

**Beispiel 3** (Vergleichsbeispiel 2 [SU 794 098])

134 Teile eines feingemahlenden, gebleichten, veredelten Holzzellstoffes (Trockengehalt: 95,2%) werden in einem thermostatisierbaren Reaktor mit geeignetem Rührer unter Stickstoffatmosphäre in 2 193 Teilen einer 30,5 %igen wäßrigen Lösung von Natriumvinylsulfonat dispergiert und 15 min lang gerührt. Danach  
 20 werden 78,6 Teile Natriumhydroxid-Plättchen zugegeben und 80 min lang bei 25 bis 30 °C alkalisiert. In 30 min wird auf 75 °C erwärmt und die Reaktionstemperatur von 75 °C 120 min lang gehalten. 56 Teile einer 79,6 %igen wäßrigen Lösung von Monochloressigsäure werden sodann in der Hitze zugetropft. Nach weiteren 120 min bei 75 °C wird mit 61,4 Teilen Essigsäure neutralisiert und anschließend auf 25 bis 30 °C abgekühlt. Das Produkt wird separiert, mit 70 %igem Methanol gereinigt, getrocknet und anschließend  
 25 gemahlen (Sieblinie: 100 %  $\leq$  0,8 mm) Die CMSEC weist einen Gesamtsubstitutionsgrad von 0,61 auf. Der Substitutionsgrad durch Sulfoethylgruppen beträgt 0,18, derjenige durch Carboxymethylgruppen beträgt 0,43. Die Viskosität einer 2 gew.-%igen Lösung liegt bei 13 500 mPa.s.

Der Transmissionswert der CMSEC (siehe SU 794 098) beträgt 95,8 %, der wasserlösliche Anteil wurde mit 99,2% bestimmt.

30 Das Produkt weist einen sehr hohen Faser- und Gelanteil auf und läßt sich daher nicht als Verdickungsmittel für Druckfarbpasten im Textildruck einsetzen, da Verstopfungen von Schablonen, Gazen bzw. Rotationsschablonen die Folge sind.

Um die Auflösbarkeit des Verdickungsmittels beim Bedrucken des Textilmaterials zu verbessern, empfiehlt es sich, die Produkte vor ihrem Einsatz zu mahlen und auf eine Sieblinie von 100 %  $\leq$  2,0, insbesondere  $\leq$  1,0, speziell  $\leq$  0,5 mm, einzustellen.  
 35

Das vorzunehmende Zerkleinerungsverfahren wird als Trocken- oder als Naßvermahlung durchgeführt. Als Mühlentypen können Walzen-, Kugel-, Schlag- und Schleuder-, Strahl- oder Schwingmühlen o.a. verwendet werden.

In den nachfolgend aufgeführten Beispielen ist die Wirkung einer erfindungsgemäß eingesetzten Carboxymethylsulfoethylcellulose als Verdickungsmittel im Textildruck, einem handelsüblichen Natriumalginat (Lamitex M 5, Firma Protza/Norwegen) einer im einstufigen Verfahren hergestellten Carboxymethylcellulose (CMC) gegenübergestellt. Verglichen wurden jeweils isoviskose Lösungen mit einer Viskosität der wäßrigen Lösung von ca. 30 000 mPa.s (Brookfield RVF, Spindel 4, 20 Upm).  
 40

Die Zusammensetzung der mit Alginat, CMSEC bzw. CMC hergestellten Stammverdickungen ist in Tabelle 1 aufgeführt. Die Druckpasten erhält man durch Abmischung definierter Mengen der jeweiligen Stammverdickung (90 Teile) mit definierten Teilen des Farbstoffes (10 Teile) und dest. Wasser. Als Farbstoff wird ein handelsüblicher Reaktivfarbstoff (Cibacron Türkis PG3® [40%]) eingesetzt.  
 45

50

55

**Tabelle 1:** Zusammensetzung der Stammverdickungen

Verdickungsbestandteile	Stammverdickungen <sup>1)</sup>			
	A	B (Erfindung)	C	D
Lamitex M 5 <sup>2)</sup>	550	-	-	275
CMSEC	-	500	-	-
CMC	-	-	700	350
Lyoprint AP <sup>®</sup> <sup>3)</sup>	3	3	3	3
Lyoprint RG <sup>®</sup> <sup>4)</sup>	10	10	10	10
Harnstoff	100	100	100	100
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> -Lösung (1:4)	75	75	75	75
Permutit-Wasser	262	312	112	187
Gesamtmenge	1 000 g			

- 1) Angaben in Gewichtsteilen
- 2) Lamitex M 5 enthält 5 g/kg Natriumhexametaphosphat (Calgon T) und 5 g/kg Formalin (37 %ig)
- 3) Entschäumer; Fa. BASF/Ludwigshafen
- 4) Oxidationsmittel; Fa. BASF/Ludwigshafen

Mit den Fertigdruckpasten werden Druckversuche mit Cotton-Schussatin (mercerisiert, gebleicht) als Substrat vorgenommen. Das Textilgut wird ca. 10 min bei 102 bis 105 °C getrocknet (Satttdampf-Fixierung [Mathis-Trockner]) und durch Trockenhitze (Heißluft) fixiert (1 min bei 200 °C, Mathis-Trockner). Der Auswaschprozeß erfolgt in 3 Stufen:

- a) gründliches, kaltes Spülen,
- b) Behandlung in der Nahe der Kochtemperatur (10 min),
- c) kaltes Spülen.

Für die Beurteilung von Starke, Penetration, Nuance, Griff und Egalität wird eine 64-T-Schablone (Rechtecke) und eine Rakel mit einem Durchmesser von 8 mm eingesetzt (Magnetstufe 3, Geschwindigkeitsstufe 3) (Zimmer-Flachfilmdruck). Für die Beurteilung der Standschärfe wird eine 68-T-Testschablone und eine Rakel mit einem Durchmesser von 8 mm verwendet (Magnetstufe 3, Geschwindigkeitsstufe 3). Die Ergebnisse der Druckvorgänge gehen aus Tabelle 2 hervor.

Tabelle 2

Druckausfall/Vergleich mit Lamitex M 5 (Nr. 1), Sattdampf-Fixierung							
Druck bzw. Druckpaste	Stammverdickung	Stärke <sup>1)</sup>	Nuance <sup>1)</sup>	Penetration	Egalität	Griff	Standsschärfe
1	A	100 % <sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>	<sup>2)</sup>
2 (Erfindung)	B	105 %	praktisch gleich	etwas -deutlich mehr	praktisch gleich	etwas besser	etwas -deutlich besser
3	C	praktisch gleich	praktisch gleich	deutlich mehr	praktisch gleich	etwas -deutlich schlechter	deutlich -erheblich besser
4	D	praktisch gleich	praktisch gleich	Spur -etwas mehr	praktisch gleich	etwas schlechter	etwas -deutlich besser

<sup>1)</sup> = farbmimetrische Messung

<sup>2)</sup> = Vergleich

Die in den Tabellen verwendeten Fachausdrücke sind dem Cellulose- bzw. Textildruckfachmann bekannt und bedürfen keiner weiteren Erklärung. Verwiesen sei in diesem Zusammenhang auf die Kapitel "Textildruck" und "Textilfärberei" in Ullmanns Encyclopädie der Technischen Chemie, Band 22, Seite 565 ff und Seite 635 ff (Verlag Chemie, Weinheim, 1982).

Aus der nachfolgend aufgeführten Wertetabelle ist die Überlegenheit des im Textildruck eingesetzten, erfindungsgemäß beanspruchten Sulfoethylcellulosederivates (insbesondere CMSEC) klar erkennbar. Neben der literaturbekannten Elektrolyt- und pH-Stabilität (siehe z.B. US-A 2 811 519, EP 0 319 865 A2 und J6 3182-301 A) weist das erfindungsgemäß beanspruchte Cellulosederivat die in Tabelle 3 aufgeführten Vorteile auf.

Tabelle 3

Exemplarischer Vergleich zwischen herkömmlichen, im Textildruck eingesetzten Verdickungsmitteln und dem erfindungsgemäß beanspruchten Celluloseether			
Austestung hinsichtlich	Alginate (Fa. Protan)	CMSEC (Erfindung)	CMC (Vergl.-Bsp.)
1. Konservierung (Formaldehyd)	unbedingt erforderlich	nicht notwendig	nicht notwendig
2. Scherstabilität	gut	gut	gut
3. Egalität beim Druck	gut	gut	gut
4. Standsschärfe beim Druck	gut	sehr gut	sehr gut
5. Griff des bedruckten Substrates (Auswaschbarkeit)	sehr gut	hervorragend	schlecht
6. Penetration des Substrates	gut	gut	gut
7. Nuance	gut	gut	gut
8. Reproduzierbarkeit	schlecht	gut	gut

## Patentansprüche

1. Carboxymethylsulfoethylcellulose (CMSEC) mit einem Gesamtsubstitutionsgrad von  $>1,0$ , insbesondere  $>1,4$ , speziell  $>1,6$  aber  $<2,2$  und der Substitutionsgrad durch Sulfoethylgruppen bei  $<0,6$ , insbesondere  $<0,4$  liegt`  
5
2. Carboxymethylsulfoethylcellulose nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das gereinigte Produkt eine Viskosität von 10 bis 50 000 mPa.s (gemessen an einer 2 gew.-%igen wäßrigen Lösung bei einem Schergefälle von  $D = 2,5 \text{ s}^{-1}$  bei  $20^\circ\text{C}$  [Rotationsviskosimeter]) und Transmissionswerte von  
10 mehr als 95 %, insbesondere mehr als 96 % (gemessen an einer 2 gew.-%igen wäßrigen Lösung in einer Küvette mit einer optischen Weglänge von 10 mm mit Licht der Wellenlänge  $\lambda = 550 \text{ nm}$ ) und einen wasserlöslichen Anteil von  $\geq 98 \%$ , insbesondere  $>99,9 \%$  besitzt.
3. Verfahren zur Herstellung von Carboxymethylsulfoethylcellulose gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß Alkalicellulose mit sulfoethyl- und carboxymethylgruppenübertragenden Reagenzien in einem Slurryverfahren umgesetzt wird, wobei die Veretherungsreagenzien zusammen oder  
15 nacheinander zur Reaktion gebracht werden, wobei das sulfoethylgruppenübertragende Reagenz vor der Zugabe des Alkali in das Slurrymedium eingegeben wird.
4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß in einem zweiten Reaktionsschritt die Menge des Slurrymediums gegebenenfalls reduziert wird und die Gesamtsubstitutionsgrade der im ersten Reaktionsschritt hergestellten Carboxymethyl-, Sulfoethyl- oder Carboxymethyl-Sulfoethylcellulose ohne zwischengeschaltete Reinigungsstufe durch Zugabe weiterer Veretherungsreagenzien gemäß  
20 Anspruch 1 eingestellt werden.
5. Verwendung von Carboxymethylsulfoethylcellulose nach Anspruch 1 oder 2 als Verdickungsmittel im Textildruck, insbesondere im Reaktivdruck.
6. Verwendung nach Anspruch 5 im Textildruck im Gemisch mit Natriumalginat, Stärken, modifizierten Stärken, Guar, Johannisbrotkernmehl, Gummi arabicum, Kristallgummi, Traganth-Gummi, Tamarinde und/oder Celluloseethern, insbesondere Carboxymethylcelluloseethern.  
25
7. Verwendung nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Textilmaterialien synthetische Fasern, Naturfasern, Mischgewebe oder Celluloseregenerat verwendet werden.  
30
8. Verwendung nach Anspruch 5 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Farbstoffe Oxidations-, Schwefel-, Entwicklungs-, Woll-Chromierungs-, Direkt-, Säure-, Dispersions-, Naphthol-, Küpen-, Metallkomplex-, anionische Farbstoffe, Substantivfarbstoffe, Pigmente oder Produkte aus einer Mischung einer Kuppelungskomponente von Entwicklungsfarbstoffen und einer Diazoaminoverbindung, insbesondere jedoch  
35 Reaktivfarbstoffe verwendet werden.  
40

45

50

55





Europäisches  
Patentamt

## EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 93 11 8986

### EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X D	EP-A-0 319 865 (WOLFF WALSRÖDE AKTIENGESELLSCHAFT) * Seite 3, Zeile 34 - Seite 4, Zeile 3 * * Beispiele 1-8; Tabelle 2 * & DE-A-319 865 (WOLFF WALSRÖDE AKTIENGESELLSCHAFT) ---	1-3	C08B11/10 C08B11/193 D06P1/50
X	EP-A-0 319 868 (WOLFF WALSRÖDE AKTIENGESELLSCHAFT) * Beispiele 1-13; Tabelle 4 * ---	1-3	
D,A	US-A-2 811 519 (G. P. TOUEY) * das ganze Dokument * ---	1	
A	DATABASE WPI Week 7412, Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 74-21656V & JP-A-48 027 985 (SANYO KOKISAKU PULP CO.) 13. April 1973 * Zusammenfassung * ---	1	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 110, no. 2, 9. Januar 1989, Columbus, Ohio, US; abstract no. 9963p, * Zusammenfassung * & JP-A-63 182 301 (DAIICHI KOGYO SEIYAKU CO.) 27. Juli 1988 ---	1,3	C08B D06P
A D	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 94, no. 18, 4. Mai 1981, Columbus, Ohio, US; abstract no. 141132x, * Zusammenfassung * & SU-A-794 098 (INSTITUTE FOR THE PROCESSING OF CHEMICAL FIBERS) 7. Januar 1981 -----	1,5,7,8	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 15. Februar 1994	Prüfer Mazet, J-F
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	

EPO FORM 1503 01.82 (P04.00)

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**